

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**LUC-HENRY COLLET**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE**

DE L'INFLUENCE DE LA SOLVATATION DES IONS  
SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

**2<sup>e</sup> THÈSE**

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES ENTRE MÉTAL ET SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

*Soutenues le 29 juin 1955, devant la Commission d'Examen*

---

Jury { MM. E. DARMOIS *Président.*  
          { M. MORAND { *Examineurs.*  
          { VASSY     {







# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**LUC-HENRY COLLET**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE**

DE L'INFLUENCE DE LA SOLVATATION DES IONS  
SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

**2<sup>e</sup> THÈSE**

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES ENTRE MÉTAL ET SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

*Soutenues le 29 juin 1955, devant la Commission d'Examen*

---

Jury { MM. E. DARMOIS *Président.*  
          M. MORAND } *Examineurs.*  
          VASSY }





DE L'INFLUENCE  
DE LA SOLVATATION DES IONS  
SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

---



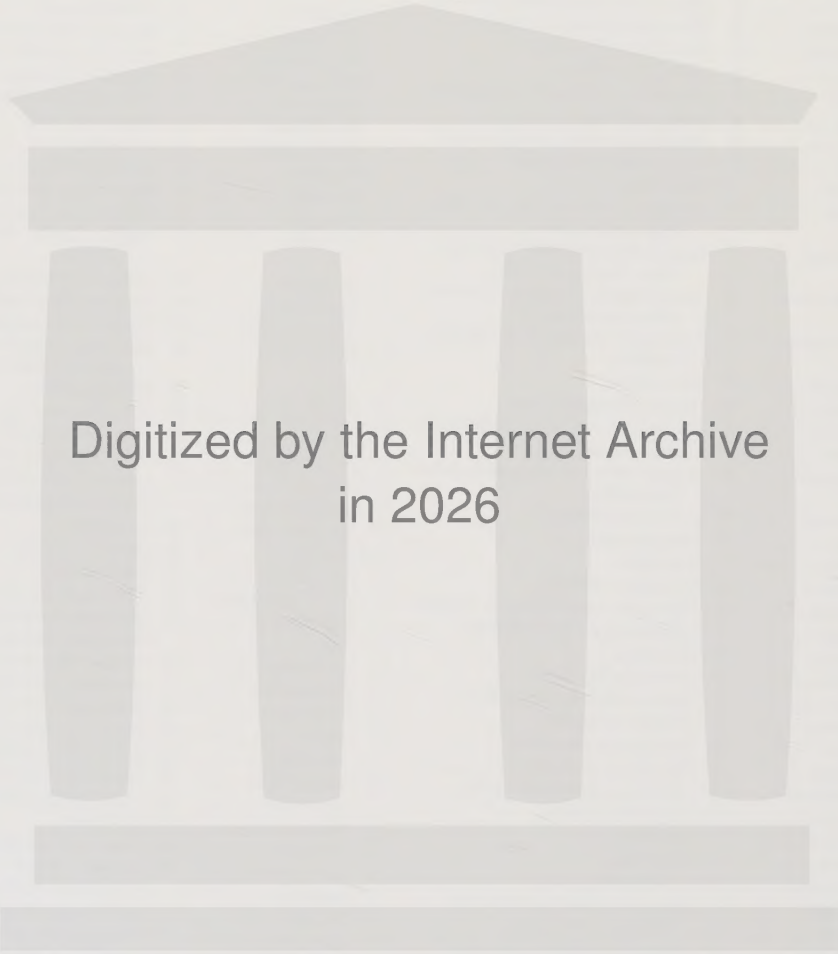
# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen . . . . . J. PÉRÈS

## PROFESSEURS

|                                        |   |                                                   |                                      |   |                                             |
|----------------------------------------|---|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------------------|
| G. JULIA . . . . .                     | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | JANET . . . . .                      | T | Mécanique analytique et mécanique céleste.  |
| E. DARMOIS . . . . .                   | T | Enseignement de Physique.                         | PETIT . . . . .                      | T | Biologie maritime.                          |
| R. LEVY . . . . .                      | T | Physiologie comparée.                             | QUENEY . . . . .                     | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.    |
| FOCH . . . . .                         | T | Mécan. phys. et expérimentale.                    | GALLIEN . . . . .                    | T | Embryologie.                                |
| PAUTHENIER . . . . .                   | T | Électrotechnique générale.                        | EICHHORN . . . . .                   | T | Biologie végétale (P.C.B.).                 |
| DE BROGLIE . . . . .                   | T | Théories physiques.                               | DE CUGNAC . . . . .                  |   | Biologie végétale (P.C.B.).                 |
| JOB . . . . .                          | T | Chimie générale.                                  | M <sup>lle</sup> CAUCHOIS . . . . .  | T | Chimie-physique.                            |
| PRENANT . . . . .                      | T | Anatom. et Histol. comparées.                     | THELLIER . . . . .                   | T | Physique du globe.                          |
| GARNIER . . . . .                      | T | Géométrie supérieure.                             | AUDUBERT . . . . .                   | T | Électrochimie.                              |
| PÉRÈS . . . . .                        | T | Mécanique des fluides et appl.                    | L'HÉRITIER . . . . .                 | T | Génétique.                                  |
| LAUGIER . . . . .                      | T | Physiologie générale.                             | GRIVET . . . . .                     | T | Radio-électricité.                          |
| M. CURIE . . . . .                     | T | Physique (P.C.B.).                                | PONCIN . . . . .                     | T | Mécanique des fluides.                      |
| BARRABÉ . . . . .                      | T | Géologie structurale et Géologie appliquée.       | THIRY . . . . .                      | T | Mécanique appliquée.                        |
| G. DARMOIS . . . . .                   | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique. | DUBREIL . . . . .                    | T | Arithmétique et théorie des nombres.        |
| Jacques BOURCART . . . . .             | T | Géographie physique et Géologie dynamique.        | QUELET . . . . .                     | T | Chimie organique.                           |
| M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE . . . . . | T | Physique nucléaire et Radioactivité.              | CAGNIARD . . . . .                   | T | Géophysique appliquée.                      |
| PLANTEFOL . . . . .                    | T | Botanique.                                        | CHAMPETIER . . . . .                 | T | Chimie macromoléculaire.                    |
| CABANNES . . . . .                     | T | Recherches physiques.                             | CUVILLIER . . . . .                  | T | Géologie structurale et Géologie appliquée. |
| GRASSÉ . . . . .                       | T | Évolution des êtres organisés.                    | JUNG . . . . .                       | T | Pétrographie.                               |
| PRÉVOST . . . . .                      | T | Chimie organique.                                 | TRILLAT . . . . .                    | T | Chimie physique.                            |
| BOULIGAND . . . . .                    | T | Application de l'analyse à la géométrie.          | WIEMANN . . . . .                    | T | Chimie (M.P.C.).                            |
| CHAUDRON . . . . .                     | T | Chimie appliquée.                                 | JACQUINOT . . . . .                  | T | Spectroscopie et Phys. céleste.             |
| WYART . . . . .                        | T | Minéralogie.                                      | VASSY . . . . .                      |   | Physique de l'atmosphère.                   |
| TEISSIER . . . . .                     | T | Zoologie.                                         | DESTOUCHES . . . . .                 |   | Théories physiques.                         |
| MANGENOT . . . . .                     | T | Biologie végétale.                                | M. PRUVOST . . . . .                 | T | Géologie.                                   |
| P. AUGER . . . . .                     | T | Physique quantique et Relat.                      | AMIEL . . . . .                      | T | Chimie (P.C.B.).                            |
| MONNIER . . . . .                      | T | Physiologie des fonctions.                        | HOCART . . . . .                     | T | Minéralogie.                                |
| PIVETEAU . . . . .                     | T | Géologie.                                         | J.-P. MATHIEU . . . . .              | T | Physique (P.C.B.).                          |
| ROCARD . . . . .                       | T | Physique (E.N.S.).                                | COUTEAUX . . . . .                   | T | Biologie animale (P.C.B.).                  |
| H. CARTAN . . . . .                    | T | Mathématiques (E.N.S.).                           | MAY . . . . .                        |   | Biologie animale (P.C.B.).                  |
| LAFFITTE . . . . .                     | T | Chimie générale.                                  | CHOQUET . . . . .                    | T | Calcul diff. et intégral.                   |
| FAVARD . . . . .                       | T | Mécanique générale.                               | FELDMANN . . . . .                   |   | Biologie (P.C.B.).                          |
| COULOMB . . . . .                      | T | Physique du globe.                                | GUINIER . . . . .                    | T | Physique (P.C.B.).                          |
| M <sup>lle</sup> COUSIN . . . . .      | T | Biologie animale (P.C.B.).                        | JOST . . . . .                       | T | Biologie (P.C.B.).                          |
| CHRÉTIEN . . . . .                     | T | Chimie minérale.                                  | FORTET . . . . .                     | T | Calcul des probabilités.                    |
| P. DRACH . . . . .                     | T | Zoologie.                                         | SCHWARTZ . . . . .                   | T | Méthode math. de la Physique.               |
| KASTLER . . . . .                      | T | Physique.                                         | CHOUARD . . . . .                    | T | Physiologie Végétale.                       |
| EPHRUSSI . . . . .                     | T | Génétique.                                        | MALAVARD . . . . .                   | T | Aviation.                                   |
| WURMSER . . . . .                      | T | Biologie physico-chimique.                        | BRELOT . . . . .                     | T | Calcul différentiel.                        |
| RIVIÈRE . . . . .                      | T | Géologie (S.P.C.N.).                              | NORMANT . . . . .                    | T | Chimie (P.C.B.).                            |
| GAUTHERET . . . . .                    | T | Biologie Végétale (P.C.B.).                       | BÉNARD . . . . .                     |   | Chimie (P.C.B.).                            |
| LUCAS . . . . .                        | T | Physique.                                         | BUVAT . . . . .                      |   | Botanique (E.N.S.).                         |
| A. THOMAS . . . . .                    | T | Biologie Cellulaire.                              | DUGUÉ . . . . .                      | T | Statistiques mathématiques.                 |
| ARNULF . . . . .                       | T | Optique appliquée.                                | GELOSO . . . . .                     |   | Chimie (S.P.C.N.).                          |
| MAX MORAND . . . . .                   | T | Physique.                                         | SOULAIRAC . . . . .                  |   | Psychophysiologie.                          |
| SOLEILLET . . . . .                    | T | Physique.                                         | ULRICH . . . . .                     | T | Physiologie végétale.                       |
| FORTIER . . . . .                      | T | Mécanique expér. des fluides.                     | MARÉCHAL . . . . .                   | T | Optique théor. et appliquée.                |
| DANJON . . . . .                       | T | Astronomie.                                       | KIRRMANN . . . . .                   | T | Théories chimiques.                         |
| FROMAGEOT . . . . .                    | T | Chimie biologique.                                | CHADEFAUD . . . . .                  |   | Botanique.                                  |
| LAPORTE . . . . .                      | T | Phys. génér. et Radioactivité.                    | DESTRIAU . . . . .                   |   | Physique (M.P.C.).                          |
|                                        |   |                                                   | M <sup>lle</sup> LE BRETON . . . . . |   | Physiologie générale.                       |
|                                        |   |                                                   | SALEM . . . . .                      |   | Mathématiques générales.                    |

Secrétaire général . . . . . Ch. MONIER



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

*Hommage*

à

M. le Professeur E. DARMOIS

Membre de l'Institut



## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                                                                       | PAGES |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| CHAPITRE PREMIER. — Conception classique du rôle joué par l'hydratation des ions dans le phénomène d'HITTORF .....                                    | 1     |
| CHAPITRE II. — De la véritable influence de la solvation des ions sur leurs nombres de transport dans l'électrolyse .....                             | 3     |
| I. — Validité des nombres de transport d'HITTORF .....                                                                                                | 3     |
| II. — Mobilités et nombres de transport « absolus » .....                                                                                             | 5     |
| CHAPITRE III. — Sur l'impossibilité d'une migration spontanée de l'électrolyte au cours de l'électrolyse .....                                        | 8     |
| CHAPITRE IV. — L'électrolyse en présence d'un non-électrolyte .....                                                                                   | 10    |
| I. — Nouveau point de vue sur la méthode de NERNST .....                                                                                              | 10    |
| II. — Interprétation des expériences de WASHBURN .....                                                                                                | 11    |
| CHAPITRE V. — Comment le flux de solvation peut devenir flux d'électrosmose . . .                                                                     | 14    |
| CHAPITRE VI. — Les données de l'expérience en électrosmose .....                                                                                      | 17    |
| I. — Une nouvelle loi expérimentale en électrosmose classique .....                                                                                   | 17    |
| II. — Sur la recherche d'une électrosmose hors de tout milieu filtrant .....                                                                          | 19    |
| CHAPITRE VII. — Sur la force électromotrice de filtration et l'irréciprocité des phénomènes électrocinétiques .....                                   | 21    |
| I. — Le phénomène de traînage des ions qu'impose la filtration .....                                                                                  | 21    |
| II. — Signification physique du potentiel de filtration dans la théorie de la solvation, conformément à la relation de réciprocité d'ONSAGER-SAXEN .. | 23    |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                                                                                                                   | 27    |



## CONCEPTION CLASSIQUE DU RÔLE JOUÉ PAR L'HYDRATATION DES IONS DANS LE PHÉNOMÈNE D'HITTORF <sup>(1)</sup>

FARADAY découvrit qu'au cours de l'électrolyse, la concentration d'une solution varie au voisinage des électrodes. HITTORF (1853) [1] fit de ce phénomène une analyse subtile qui, par la définition des nombres de transport des ions, se trouve être à la base de toute étude de l'Électrochimie.

La vitesse de migration est généralement différente pour l'anion et le cation, bien qu'une même quantité d'électricité soit échangée aux deux électrodes et que la solution qui reste neutre dans tout élément de volume, ne soit pas modifiée en composition hors de leur voisinage. Ces données de l'expérience, d'apparence contradictoire, s'expliquent pourtant bien par le raisonnement d'HITTORF. Tout revient, en fait, au départ d'un nombre différent de molécules d'électrolyte des deux électrodes, ce nombre étant proportionnel à la fraction de la quantité d'électricité transportée par l'ion qui s'éloigne de l'électrode correspondante. En désignant par  $T^C$  le nombre de transport du cation, par  $T^A$  celui de l'anion et par  $p_A$ ,  $p_C$  les pertes en moles aux deux électrodes, déduction faite des réactions secondaires, on a, lorsque  $N$  faradays ont traversé la solution :

$$\begin{cases} p_A = NT^C, \\ p_C = NT^A. \end{cases}$$

Depuis lors, la méthode de la surface mobile <sup>(2)</sup>, qui consiste en une observation directe du déplacement des ions, a permis d'atteindre leurs vitesses réelles de migration dans l'électrolyse. Or, les nombres de transport obtenus par cette méthode ne semblent pas concorder avec ceux que donne l'expérience d'HITTORF. On expliqua finalement cet écart en admettant que les ions sont « hydratés »; en se déplaçant, ils entraînent un peu d'eau qu'ils abandonnent aux électrodes, ce qui modifie les concentrations et doit fausser les résultats d'HITTORF.

Soient  $n^A$ ,  $n^C$  les nombres de molécules d'eau ainsi fixées par chaque ion et  $T^A$ ,  $T^C$  leurs nombres de transport « vrais » c'est-à-dire la fraction du courant électrique

(1) Voir, par exemple, KORTUM, BOCKRIS : *Textbook of Electrochemistry*, Elsevier Public. Co., London, 1951 (t. I, p. 39) et pour davantage de précision E. DARMOIS : *La Solvation des ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1946 (p. 17).

(2) Un exposé de mise au point de la méthode a été donné par MAC INNES et LONGSWORTH [2].

transportée par chacun d'eux. Lorsqu'un fadaray aura traversé la solution, il y aura eu transport de :

$$x = T^C n^C - T^A n^A$$

molécules-grammes d'eau du compartiment anodique au compartiment cathodique dont les nombres de transport d'HITTORF  $T_H^A$ ,  $T_H^C$  n'ont pas tenu compte. Si la solution primitive contient  $N_e$  équivalents-grammes d'électrolyte pour  $N_s$  molécules-grammes de solvant, on aura l'expression des pertes aux électrodes :

$$(1) \quad \begin{cases} p_A = N T_H^C = N \left[ T^C - \frac{N_e}{N_s} (T^C n^C - T^A n^A) \right], \\ p_C = N T_H^A = N \left[ T^A + \frac{N_e}{N_s} (T^C n^C - T^A n^A) \right]. \end{cases}$$

NERNST (1900) [3] proposa de déterminer  $x$  en ajoutant à la solution une substance de « référence » indifférente au champ électrique. Les valeurs des  $T^A$ ,  $T^C$  ainsi trouvées par WASHBURN (1909) [4] furent très voisines de celles qu'avaient obtenues DENISON et STEELE (1906) [5] par la méthode de la surface mobile. Ainsi la théorie de NERNST semblait satisfaisante. Mais LEWIS (1910) [6] fit remarquer que les nombres de transport de DENISON et STEELE devaient être corrigés en tenant compte des variations de volume dues aux produits de l'électrolyse et qu'alors ils se rapprochaient de ceux d'HITTORF. LEWIS proposa, en outre, d'introduire un non-électrolyte dans l'expérience de la surface mobile, ce qui devait permettre de déterminer l'hydratation des ions, toujours dans l'esprit de la théorie de NERNST, que nous allons discuter ici en détail (chap. IV).

Enfin RÉMY (1915-1927) [7], puis BABOROWSKY (1923-1928) [8] pensèrent isoler et mesurer directement cette eau d'hydratation en limitant chaque compartiment électrode par un diaphragme poreux empêchant le reflux de la solution; cet artifice imposait, comme nous le verrons (chap. V), une correction très incertaine d'électrosmose.

## DE LA VÉRITABLE INFLUENCE DE LA SOLVATATION DES IONS SUR LEURS NOMBRES DE TRANSPORT DANS L'ÉLECTROLYSE

### I. — VALIDITÉ DES NOMBRES DE TRANSPORT D'HITTORF

Dans la conception habituelle, on considère donc que les variations de concentration aux électrodes sont dues, d'une part, à l'électrolyse proprement dite, d'autre part, au transport d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Mais, *que devient la solution ainsi déplacée?* C'est ce point délicat que la théorie classique a toujours ignoré.

En effet, le volume de la solution ne varie pas et, s'il en est de même de celui des compartiments que l'on a définis, autour de chaque électrode <sup>(1)</sup>, l'hypothèse de l'existence d'un flux d'hydratation oblige à considérer un reflux hydrodynamique qui lui fera équilibre en régime permanent. Il s'agit, évidemment, d'un reflux de la solution *dans son ensemble* et le mouvement qui en résulte pour les ions qu'elle contient a déjà été compté dans le raisonnement d'HITTORF, puisqu'on y a naturellement introduit la vitesse réelle des ions. Le calcul classique est donc incorrect.

Le plus simple des raisonnements consiste à étudier *séparément* les déplacements de l'électrolyte et ceux du solvant. Pour l'électrolyte, l'ingénieux mécanisme imaginé par HITTORF semble toujours valable puisqu'il rend compte de l'expérience : s'il pénètre  $N_+$  cations dans le compartiment cathodique, autant y seront électrolysés et si, dans le même temps, il en sort  $N_-$  anions, les cations en même nombre laissés pour compte à la cathode s'y dégageront : au total il aura disparu respectivement  $N_+$  et  $N_-$  molécules d'électrolyte des compartiments anodique et cathodique.

Les volumes de chaque compartiment étant constants, les flux partiels de solvant sont sans importance puisqu'au total ils s'annulent. Ainsi, dans la mesure où l'on peut négliger le volume propre des ions électrolysés devant celui de la solution et déduction faite, bien entendu, des réactions aux électrodes, le raisonnement d'HITTORF, par la seule considération du mouvement *réel* des ions, c'est-à-dire des nombres de transport « expérimentaux »  $t_{\pm}$  nous donne la valeur des pertes aux électrodes :

$$\begin{cases} p_A = Nt_+, \\ p_C = Nt_-. \end{cases}$$

(1) Cette condition n'est pas remplie au cours d'une expérience d'électrosmose, par exemple (Cf. chap. v.)

D'où il résulte que *les nombres de transport d'HITTORF sont les vrais nombres de transport.*

Il est sans doute surprenant de ne plus voir figurer explicitement la solvation dans ces formules, mais en fait, c'est elle qui détermine le mouvement des ions. Sous l'action du champ électrique, *ils prendront une vitesse telle que, justement, le mouvement total du solvant soit nul.* C'est sans doute le mérite de la nouvelle conception de faire ainsi la synthèse de ces deux phénomènes : migration et solvation que la théorie classique n'avait fait que juxtaposer sans observer qu'ils étaient intimement liés.

La mesure des pertes aux électrodes donne les vrais nombres de transport, donc les mobilités expérimentales, et on doit s'attendre à retrouver ces mêmes valeurs dans l'expérience de la surface mobile. En fait, les deux méthodes avaient toujours donné des résultats assez voisins bien qu'elles n'aient jamais permis de se placer dans des conditions identiques. Nous avons vu que certains auteurs, minimisant sans doute les erreurs expérimentales, avaient cru trouver dans la légère discordance des résultats une preuve de l'hydratation des ions. Pourtant, dès 1931, MAC INNES et DOLE [9] avaient montré qu'en prenant de grandes précautions cet écart tendait à s'annuler; les perfectionnements techniques ultérieurs n'ont pas cessé de confirmer cette prévision et on peut, aujourd'hui, conclure que *les méthodes d'HITTORF et de la surface mobile donnent des résultats identiques*, comme en témoignent les chiffres du tableau I. Ceci semble donner une base expérimentale solide à notre théorie, d'autant qu'il s'agit de phénomènes dont l'indépendance expérimentale est bien évidente. On notera que pour les solutions concentrées la concordance devient moins bonne car, alors, la méthode de la surface mobile n'est plus très sûre; pour les solutions diluées, au contraire, c'est la méthode d'HITTORF qui devient impraticable.

TABLEAU I

*Comparaison des nombres de transport ( $t_+$ ) obtenus par les méthodes d'HITTORF et de la surface mobile.*

(Résultats de MAC INNES, LONGSWORTH, DOLE, etc., d'après KORTUM et BOCKRIS : *Electrochemistry*, 1951, t. I, p. 38.)

| Concentration<br>(mole/litre) | LiCl     |            | KCl     |            |
|-------------------------------|----------|------------|---------|------------|
|                               | HITTORF. | Surf. mob. | HITTORF | Surf. mob. |
| 1,00.....                     | 0,2873   | »          | 0,4875  | 0,4882     |
| 0,50.....                     | 0,3006   | »          | 0,4896  | 0,4888     |
| 0,20.....                     | 0,3125   | 0,3112     | »       | 0,4994     |
| 0,10.....                     | 0,3189   | 0,3166     | 0,4898  | 0,4898     |
| 0,05.....                     | 0,3230   | 0,3211     | 0,4894  | 0,4899     |
| 0,02.....                     | 0,3269   | 0,3261     | 0,4893  | 0,4901     |
| 0,01.....                     | 0,3289   | 0,3289     | »       | 0,4902     |

Du fait même de l'existence du reflux hydrodynamique, les ions se déplacent dans un milieu en mouvement, probablement complexe, et leurs vitesses sont différentes

de ce qu'elles seraient si, toutes choses égales, ce milieu était réellement immobile : elles doivent être modifiées *dans un sens opposé pour l'anion et le cation*, ce qui est une nouvelle conséquence de leur solvation.

## II. — MOBILITÉS ET NOMBRES DE TRANSPORT « ABSOLUS »

Toutes les conclusions qui précèdent sont valables quelle que soit la concentration de la solution. Mais on peut obtenir des résultats quantitatifs d'une grande simplicité si l'on se borne aux solutions suffisamment diluées pour que l'on puisse :

a) attribuer une certaine individualité à l'ion solvaté c'est-à-dire, en fait, pour les solutions dans lesquelles du solvant libre apparaîtra;

b) considérer ce solvant libre comme un milieu de référence, lui-même en mouvement, dont on pourra définir la vitesse.

Les mobilités expérimentales, dans les conditions mêmes de l'électrolyse, doivent donc être considérées comme étant la somme des mobilités « absolues » qu'auraient les ions s'ils se déplaçaient dans un milieu au repos, et de la vitesse d'entraînement qui est celle du reflux hydrodynamique. Ainsi, lorsque l'on observe le déplacement des ions par la méthode de la surface mobile on ne peut déterminer que leur vitesse résultante : *les mobilités expérimentales ne sont pas les mobilités absolues*.

Nous allons établir l'équation qui les relie en solution idéalement diluée. Limitons chacun des compartiments cathodique et anodique par une surface S sur laquelle la concentration  $n$  (nombre de molécules d'électrolyte par unité de volume de la solution) n'est pas altérée en fin d'expérience. Si l'on désigne par  $E$  le champ électrique uniforme, par  $U_{\pm}$  les mobilités expérimentales et par  $s_{\pm}$  les nombres de molécules de solvant de « volume »  $\varphi$  liées à chaque ion, on aura l'expression des flux partiels de solvation <sup>(1)</sup> :

$$\Phi_{\pm} = SE n \varphi U_{\pm} s_{\pm}$$

le reflux de solvant libre s'écrit :

$$\Phi_0 = S v_0 [1 - n \varphi (s_+ + s_-)]$$

$v_0$  étant la vitesse hydrodynamique que l'on obtiendra en écrivant qu'à travers S le flux total de solvant est nul <sup>(2)</sup>. En supposant, par exemple, un flux de solvation ( $\Phi_+ - \Phi_-$ ) dirigé vers la cathode, on aura un reflux  $\Phi_0$  dirigé vers l'anode, tel que :

$$\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-$$

d'où :

$$v_0 = \frac{n \varphi (U_+ s_+ - U_- s_-)}{1 - n \varphi (s_+ + s_-)} E.$$

(1) Pour simplifier, nous développons le calcul pour un électrolyte fort, binaire, monovalent.

(2) En première approximation, car on ne tient pas compte, ici, de la variation d'« électrostriction » du solvant avec la concentration.

Il est maintenant possible d'obtenir l'expression des mobilités expérimentales en fonction des mobilités absolues; elles sont liées par l'équation de composition des vitesses, ce qui est légitime dès que l'on peut définir le solvant libre comme un milieu de référence :

$$U_{\pm} E = \mp v_0 + U_{\pm}^0 E,$$

$U_{\pm}^0$  étant les mobilités absolues dont l'introduction se trouve ainsi justifiée *a posteriori*, puisque  $v_0$  est proportionnel à  $E$ . Il faut noter, en effet, que les vitesses absolues n'ont pas été, jusqu'à présent, accessibles à l'expérience directe et que, si de celle-ci résulte la définition des  $U_{\pm}$ , il ne peut en être de même pour les  $U_{\pm}^0$ . On a donc, en remplaçant  $V_0$

$$U_{\pm}^0 = \frac{U_{\pm} - n\varphi (U_+ + U_-) s_{\pm}}{1 - n\varphi (s_+ + s_-)}$$

et, par un calcul évident :

$$U_{\pm} = U_{\pm}^0 \mp n\varphi (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-).$$

Il est avantageux d'introduire les nombres de transport absolus  $t_{\pm}^0$  qui seront définis à partir des mobilités absolues, comme l'ont été les grandeurs expérimentales :

$$t_{\pm}^0 = \frac{U_{\pm}^0}{U_+^0 + U_-^0}.$$

Comme :

$$U_+ + U_- = U_+^0 + U_-^0,$$

on aura encore :

$$t_{\pm} = t_{\pm}^0 \mp n\varphi (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-)$$

d'où finalement, l'expression des pertes aux électrodes :

$$(2) \quad \begin{cases} p_A = N [t_+^0 - n\varphi (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-)], \\ p_C = N [t_-^0 + n\varphi (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-)]. \end{cases}$$

On remarquera que ce sont les formules classiques (1) dans lesquelles on aurait remplacé les nombres de transport « vrais » par les nombres de transport absolus (1).

En fait, ce sont les variations de concentration  $\Delta n$  dans un volume fini  $V$  entourant chaque électrode et *non perturbé à ses limites* que l'on détermine expérimentalement :

$$\begin{cases} p_A = V \Delta n_A, \\ p_C = V \Delta n_C. \end{cases}$$

L'expérience montre que pour les grandes dilutions ( $n \rightarrow 0$ ) les  $t_{\pm}$  deviennent constants. Si, de plus, on admet qu'il existe une « solvation limite » ou seulement que les  $s_{\pm}$  restent définissables en solution infiniment diluée, on aura, sans autre hypothèse :

$$\begin{cases} t_+ \rightarrow t_+^0 \\ t_- \rightarrow t_-^0 \end{cases} (n \rightarrow 0),$$

(1) On voit aisément que  $\frac{N_s}{N_s} = n\varphi$ , mais la forme habituellement donnée au calcul classique esquivé une difficulté fondamentale : celle de l'évaluation du volume du solvant (voir au chap. VI l'indétermination qui pèse sur le choix de  $\varphi$ ).

c'est-à-dire qu'en solution infiniment diluée les nombres de transport expérimentaux deviennent égaux aux nombres de transport absolus, cette limite commune étant, bien entendu, différente de ce qu'elle serait si les ions n'étaient pas solvatés, contrairement à la théorie inacceptable de RIESENFELD et REINHOLD [10].

Dans l'étude des variations, qui sont connues, des nombres de transport expérimentaux avec la concentration, il faudrait tenir compte, non seulement de la solvation elle-même, mais aussi de son effet « hydrodynamique » dont seuls les nombres de transport absolus ne dépendent pas.

---

## DE L'IMPOSSIBILITÉ D'UNE MIGRATION SPONTANÉE DE L'ÉLECTROLYTE AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE

Lorsqu'en solution aqueuse on électrolyse un acide fort, le courant électrique étant maintenu constant par une augmentation suffisante de la tension, on observe qu'à partir de la cathode se développe une couche d'eau pure dont la frontière acide, très nette si l'on prend quelques précautions, progresse avec la vitesse de l'ion radical vers l'anode où se concentre l'électrolyte. Des faits identiques sont observables avec les bases. C'est cette expérience originale que P. JOLIBOIS [11] a nommée : *Cataphorèse des acides et des bases*.

L'étude du mouvement de cette « électrode d'eau » a permis une nouvelle détermination de la mobilité des ions, la « Méthode des Sondes » [12], qui ne peut être assimilée, nous semble-t-il, à la Méthode de la Surface mobile car, dans celle-ci, on ajuste les solutions de telle sorte que les ions aient des vitesses voisines; c'est une expérience délicate. Au contraire, dans l'électrolyse d'un acide, *l'apparition spontanée de la colonne d'eau cathodique est inévitable* et sa concentration, constante si elle est pure, est très différente de celle de l'électrolyte. La frontière acide est une région de forte discontinuité du champ électrique et c'est la netteté de cette surface qui a naturellement imposé l'idée de la cataphorèse. La précision de la méthode est faible (quelques centièmes), cependant l'absence de solution indicatrice la rend avantageuse pour l'étude des solutions diluées ( $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  N).

Le second fait important dans la cataphorèse est l'augmentation de la concentration anodique. Il s'agit d'une véritable « inversion » du phénomène d'HITTORF ( $\frac{p_A}{p_C} < 0$ ), que l'on observe fatalement pour les solutions diluées et dont on peut suivre l'évolution en fonction de la concentration initiale <sup>(1)</sup>.

Il était bien inutile, pour expliquer ce phénomène, de s'attaquer aux fondements de notre conception habituelle de l'Électrolyse, car il s'interprète aisément dans la théorie classique. Les équations :

$$\begin{cases} p_A = N [t_+ - n\varphi (t_+ s_+ - t_- s_-)], \\ p_C = N [t_- + n\varphi (t_+ s_+ - t_- s_-)], \end{cases}$$

(1) Voir pour cet aspect peu connu des variations du phénomène d'HITTORF : *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1951, 232, 1760 (en collaboration avec D. ROLLET).

dans lesquelles  $t_{\pm}$  désignent les nombres de transport réels, nous montrent, en effet, que les pertes observées  $p_A$ ,  $p_C$  sont dues non seulement à la migration des ions ( $t_{\pm}$ ) mais aussi à un apport d'eau d'hydratation ( $t_{+s+} - t_{-s-}$ ), celle-ci venant prendre la place de la solution qu'elle refoule vers l'autre électrode. C'est l'image même de la cataphorèse.

Or, après avoir montré que cette théorie classique est incorrecte, nous sommes arrivés à la certitude que les nombres de transport d'HITTORF sont les vrais nombres de transport, sans qu'il faille leur faire subir une quelconque correction d'hydratation. On a alors :

$$\begin{cases} p_A = Nt_{+}, \\ p_C = Nt_{-}. \end{cases}$$

Dans ces conditions, une augmentation de la concentration anodique oblige à considérer pour le cation un *nombre de transport négatif*.

*A priori* cet état d'électrolyse n'est pas absurde et doit pouvoir se présenter dans des solutions en mouvement. On peut même expliquer ainsi les cataphorèses. Le fait que *l'électrolyte ait un ion en commun avec le solvant*, confère, en effet, une souplesse inappréciable aux réarrangements interne de la solution. On peut très bien croire que les ions  $H^{+}$  nécessaires à la neutralisation des  $OH^{-}$  affluant à la frontière de la colonne d'eau, sont intégralement empruntés à cet endroit, cependant que, dans une section non perturbée de la solution, les cations migrent vers l'anode avec une vitesse réduite. C'est cette fuite de l'électrolyte qui, selon P. JOLIBOIS, constituait un paradoxe dans la théorie classique.

Mais une analyse plus approfondie du phénomène démontre comme conséquence de la nouvelle théorie qu'il est impossible que dans une solution en équilibre, s'établisse spontanément une électrolyse telle que l'un des ions soit animé d'un mouvement contraire à la force électrique qui lui est appliquée.

En effet, les ions prennent initialement leurs vitesses absolues mais cet état, s'il correspond à un apport d'eau d'hydratation à la cathode, provoque un reflux hydrodynamique égal vers l'anode; celui-ci ayant pour effet de ralentir le cation et d'accélérer l'anion, il va s'établir très rapidement un régime d'équilibre et les mobilités expérimentales ainsi atteintes auront évidemment le même sens que les mobilités absolues.

Dans ces conditions, il faut admettre que les cataphorèses de P. JOLIBOIS, c'est-à-dire la migration de l'électrolyte dans son ensemble vers l'une ou l'autre électrode, n'existent pas. *L'inversion du phénomène d'HITTORF n'est qu'apparente*; elle doit être attribuée à des réactions secondaires (celle du radical acide ou du métal sur l'eau) et aux électrolyses parasites, celle du solvant essentiellement. On manque malheureusement de données numériques précises à ce sujet (1).

---

(1) P. JOLIBOIS a seulement insisté sur le rôle de l'oxydation anodique. Il semble bien pourtant que les résultats de S. SERNESSE (*Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1953, 236, 1953) concernant l'électrolyse de l'acide chlorhydrique entre électrodes d'argent permettent d'affirmer que les accroissements de concentration anodique observés lorsque les électrodes sont en platine, ne sont pas dus à une « cataphorèse ».

## L'ÉLECTROLYSE EN PRÉSENCE D'UN NON-ÉLECTROLYTE

### I. — NOUVEAU POINT DE VUE SUR LA MÉTHODE DE NERNST

Nous avons montré que la mesure des pertes anodique et cathodique, qui définit les nombres de transport d'HITTORF, donne les vrais nombres de transport dans l'électrolyse considérée sans qu'il faille les corriger du fait de l'hydratation des ions.

Que penser, dans ces conditions, de la méthode de correction des nombres de transport d'HITTORF proposée par NERNST, dès 1900 [3] et considérée, depuis, comme l'une des plus sûres déterminations des nombres d'hydratation. On sait que NERNST ajoute à la solution une substance « de référence » non électrolytique (du sucre, par exemple) et qu'il suppose que celle-ci, insensible au champ électrique, ne se déplacera pas au cours de l'électrolyse. Comme la concentration de cette substance varie au voisinage des électrodes, et *c'est là, d'ailleurs, la seule donnée de l'expérience*, on doit supposer que de l'eau a été entraînée par les ions. Le calcul est classique : nous avons montré qu'il est incorrect, indépendamment de toute hypothèse physique, puisqu'il ne traduit pas un état d'équilibre de la solution. La méthode perd ainsi toute signification.

Cependant, on peut, dans notre conception, soumettre cette expérience à de nouvelles hypothèses aussi simples mais beaucoup plus vraisemblables que celles de NERNST. C'est ainsi que nous admettons :

a) qu'étant donné l'importance des forces de COULOMB, les molécules du non-électrolyte seront chassées du solvant lié et que chaque ion solvaté restera ce qu'il était avant l'introduction du non-électrolyte dans la solution. Ceci était déjà implicitement contenu dans l'hypothèse de NERNST;

b) qu'en conséquence, toute la substance « de référence » se retrouvera dans le solvant libre, à une concentration accrue d'autant, et qu'elle se déplacera avec celui-ci à la vitesse du reflux hydrodynamique. C'est justement ce flux d'équilibre que la théorie classique n'a jamais considéré.

Notre hypothèse semble d'autant plus acceptable qu'il y aura peu de non-électrolyte ajouté et que la solution sera diluée en électrolyte, donnant plus d'individualité à l'ion solvaté.

Il est alors possible d'exprimer les pertes aux électrodes, tant en électrolyte qu'en non-électrolyte, à l'aide des nombres de transport absolus. Nous avons déjà obtenu la

valeur des pertes d'HITTORF  $p_A$ ,  $p_C$  (2). D'autre part, le reflux de solvant libre  $\Phi_0$  se calcule aisément en fonction des nombres de transport absolus; on obtient :

$$\Phi_0 = \varphi \frac{I}{e} (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-) [1 - n\varphi (s_+ + s_-)]$$

avec :

$$I = SE (U_+ + U_-) ne,$$

$I$  étant le courant électrique et  $e$  la charge élémentaire. Si  $v$  est le nombre de molécules de non-électrolyte par unité de volume de la solution initiale, la concentration du solvant libre sera :

$$v' = \frac{v}{1 - n\varphi (s_+ + s_-)}.$$

Finalement, au bout d'un temps  $\tau$  d'électrolyse, le compartiment cathodique se sera appauvri de :

$$\Phi_0 v' \tau = \frac{I\tau}{e} v\varphi (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-)$$

molécules de non-électrolyte et, si la solution n'est pas perturbée au-delà de  $S$ , le compartiment anodique se sera enrichi de la même quantité.  $N$  désignant toujours le nombre de faradays qui ont traversé la solution, on aura, en moles, l'expression des pertes en non-électrolyte aux électrodes :

$$(3) \quad \pi_C = -\pi_A = Nv\varphi (t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-).$$

Les quantités :

$$\delta^0 = t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-$$

peuvent être éliminées entre les  $p$  (2) et les  $\pi$  (3); on obtient ainsi les équations remarquables :

$$\begin{cases} t_+^0 = \frac{1}{N} \left( p_A - \frac{n}{v} \pi_A \right), \\ t_-^0 = \frac{1}{N} \left( p_C - \frac{n}{v} \pi_C \right), \end{cases}$$

*qui rendent les nombres de transport absolus accessibles à l'expérience.*

## II. — INTERPRÉTATION DES EXPÉRIENCES DE WASHBURN

Le mémoire de WASHBURN (1909) [4], qui est des plus sérieux, va nous permettre une première estimation de ceux-ci. Le dépouillement en est extrêmement pénible car les nombres de transport d'HITTORF n'y sont pas considérés comme les données de l'expérience et aucun renseignement n'est fourni sur les calculs intermédiaires qui sont développés dans la conception erronée habituelle.

Si l'on désigne avec WASHBURN par  $\Delta n_s$  la perte d'électrolyte « corrigée d'hydratation » et par  $\Delta m_w$  la masse d'eau équivalente à la variation de concentration en sucre, on a, à l'anode par exemple :

$$p_A = \Delta n_s - \Delta m_w \frac{n}{\mathcal{N}_\mu},$$

$\mathcal{N}$  étant le nombre d'AVOGADRO et  $\mu$  la densité de l'eau liée, puisque dans le raisonnement classique, la perte observée ( $p_A$ ) est plus faible qu'elle ne l'aurait été ( $\Delta n_s$ ) s'il n'y avait pas eu départ d'eau d'hydratation ( $\Delta m_w$ ) qui, celle-ci étant remplacée par de la solution, a été équivalent à un apport d'électrolyte. Enfin, le gain en sucre étant :

$$\pi_A = - \Delta m_w \frac{\nu}{\mathcal{N}\mu},$$

on a :

$$p_A - \frac{n}{\nu} \pi_A = \Delta n_s,$$

d'où il résulte, en accord avec l'identité formelle de (1) et de (2), que nos  $t_{\pm}^0$  sont égaux aux  $T^A$ ,  $T^o$  de WASHBURN, bien qu'il n'existe aucun lien théorique entre ces deux grandeurs. En effet, dans la théorie de NERNST les  $T$  sont les vrais nombres de transport dans l'électrolyse; on les a obtenus en corrigeant les nombres de transport d'HITTORF qui sont faux. Nous avons montré, au contraire, que ce sont les nombres de transport d'HITTORF qui sont les nombres de transport réels; les  $t^0$  introduits dans notre théorie représentent une notion nouvelle, jusqu'à présent inaccessible à l'expérience directe, celle de nombres de transport absolus qu'auraient les ions s'ils se déplaçaient dans un milieu réellement immobile. Les résultats de WASHBURN sont consignés dans le tableau II; ils concernent des solutions voisines de 1,25 M à 25° C, la substance de référence est le raffinose (0,1 M); les expériences relatives à l'acide chlorhydrique et au chlorure de césium sont dues respectivement à BUCHBOCK (1906) [13] et à MILLARD (1915) [14].

TABLEAU II

*Valeurs des nombres de transport absolus ( $t_{\pm}^0$ ) et expérimentaux ( $t_{\pm}$ )  
tirées des travaux de WASHBURN.*

|                                                                                             | HCl                                                           | LiCl                                                          | NaCl                                                          | KCl                                                           | CsCl                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $\left\{ \begin{array}{l} t_+^0 \dots\dots\dots \\ t_+ \dots\dots\dots \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,844 \\ 0,820 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,304 \\ 0,278 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,383 \\ 0,366 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,495 \\ 0,482 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,491 \\ 0,485 \end{array} \right.$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} t_-^0 \dots\dots\dots \\ t_- \dots\dots\dots \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,156 \\ 0,180 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,696 \\ 0,722 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,617 \\ 0,634 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,505 \\ 0,518 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,509 \\ 0,515 \end{array} \right.$ |

Pour ces électrolytes, plusieurs méthodes indiquent un flux d'hydratation dirigé vers la cathode et l'on voit que les nombres de transport expérimentaux sont bien modifiés par rapport aux nombres de transport absolus, dans le sens qui correspond à une accélération de l'anion conformément à notre théorie du phénomène d'HITTORF.

Les résultats de WASHBURN permettent d'évaluer les  $\delta^0$ . On tire de (3) après avoir exprimé  $\pi_C$  comme précédemment :

$$\delta^0 = \frac{\pi_C}{N\nu\varphi} = \frac{\Delta m_w}{N\mathcal{N}\mu\varphi}.$$

D'autre part, la valeur donnée par l'auteur, du nombre de moles d'eau d'hydratation transportées par faraday de l'anode à la cathode s'écrit :

$$\Delta n_W^F = \frac{\Delta n_W}{N} = \frac{\Delta m_W}{NM}$$

M désignant la masse moléculaire de l'eau. Si l'on remarque que dans l'expression de  $\delta^0$  :

$$\mathcal{N}_{\mu\varphi} = M,$$

car dans notre calcul  $\varphi$  désigne toujours le volume d'une molécule liée, on conclut encore à l'identité numérique des  $\delta^0$  et des  $\Delta n_W^F$  bien que ceux-ci représentent pour WASHBURN le flux réel d'hydratation, alors que nos  $\delta^0$  désignent un flux fictif. Il résulte de l'égalité entre les  $T^C$ ,  $T^A$ ,  $\Delta n_W^F$  et les  $t_+^0$ ,  $t_-^0$ ,  $\delta^0$  respectivement, que les équations établies par WASHBURN pour calculer les nombres d'hydratation en fonction de l'un d'eux sont valables. Nous avons réuni dans le tableau III ses résultats concernant l'hydratation des ions.

TABLEAU III

Valeurs des  $\delta^0 = t_+^0 s_+ - t_-^0 s_-$  et relations  $s_+ = a + b s_{Cl-}$  tirées des travaux de WASHBURN

|                  | HCl  | LiCl | NaCl | KCl  | CsCl |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $\delta^0$ ..... | 0,24 | 1,5  | 0,76 | 0,60 | 0,53 |
| $a$ .....        | 0,28 | 4,7  | 2,0  | 1,3  | 0,67 |
| $b$ .....        | 0,18 | 2,29 | 1,61 | 1,02 | 1,03 |

On pourrait penser obtenir les valeurs des  $s_{\pm}$  en étudiant un groupe de quatre électrolytes comprenant quatre ions seulement. Ceci est évidemment impossible, car les équations ainsi obtenues ne sont pas indépendantes, mais on peut obtenir en double chaque différence entre les  $U_{\pm}s_{\pm}$ , ce qui permettrait une vérification de la validité de nos hypothèses.

Notons enfin que le fait que dans les expériences de WASHBURN, les pertes en sucre aux deux électrodes soient *égales et de signe contraire* (aux erreurs d'expérience près) constitue, lorsque l'on a reconnu que le calcul classique est incorrect, une *seconde vérification expérimentale* de notre théorie.

Malheureusement les expériences de WASHBURN, qui sont d'ailleurs d'une précision médiocre, n'ont porté que sur des solutions beaucoup trop concentrées. La méthode obligeant à des manipulations délicates et fastidieuses n'a guère été reprise depuis lors. Il y aurait pourtant grand intérêt à la développer le plus possible vers les solutions diluées, pour lesquelles seule la théorie précédente peut prétendre à quelque perfection.

## CHAPITRE V

# COMMENT LE FLUX DE SOLVATATION PEUT DEVENIR FLUX D'ÉLECTROSMOSE

Ainsi, dans toute électrolyse, il existe un flux de solvation :

$$\Phi_S = \Sigma \Phi_{\pm}.$$

Mais dans l'électrolyse habituelle d'une solution en équilibre apparent, les flux partiels de solvation  $\Phi_{\pm}$  se heurtent aux forces de pesanteur et celles-ci s'opposant à une accumulation de liquide aux électrodes, provoquent un reflux hydrodynamique :

$$\Phi_H = \Phi_S.$$

Le flux de solvation étant fixé par les caractéristiques électriques de l'expérience il faut modifier  $\Phi_H$  pour qu'apparaisse un mouvement de liquide, c'est-à-dire *un flux d'électrosmose* :

$$\Phi_{EO} = \Phi_S - \Phi_H.$$

Ce résultat peut être aisément atteint en séparant les régions cathodique et anodique par un milieu filtrant (tube capillaire, membrane poreuse, poudres diverses). C'est ainsi qu'est apparue « l'électrosmose ».

On remarquera que si  $\Phi_S$  est bien indépendant de la porosité du filtre  $\Phi_{EO}$  doit en dépendre, de même que  $\Phi_H$ . Mais, tandis que le flux de solvation :

$$\Phi_S = \frac{I}{\kappa} n_{\varphi} (U_{+s+} - U_{-s-})$$

$\kappa$  étant la conductibilité et  $I$  le courant électrique, est calculable en fonction des mobilités  $U_{\pm}$  qui sont accessibles à l'expérience (méthodes d'HITTORF et de la Surface mobile), il semble difficile d'exprimer rigoureusement le reflux  $\Phi_H$  par les lois de l'hydrodynamique que l'on ne peut appliquer simplement à des solutions ainsi parcourues par des courants importants et de sens opposés.

Si l'on parvenait à annuler  $\Phi_H$ , l'expression du flux :

$$\Phi_{EO} = \Phi_S$$

deviendrait :

$$(4) \quad \Phi_M = \frac{I}{\kappa} n_{\varphi} (U_{+s+}^0 - U_{-s-}^0)$$

et il est évident que l'on aura toujours :

$$\Phi_S \leq \Phi_M,$$

celui-ci étant le flux d'électrosmose maximum que l'on pourra obtenir avec une solution donnée.

Mais il est impossible, en pratique, d'annuler la surpression nécessaire à la mesure de l'écoulement. Ce sont ici les forces capillaires qui interviennent, que l'on mesure la masse de solution s'écoulant par un déversoir affleurant à la surface libre du liquide, ou la vitesse de déplacement d'un ménisque dans un tube horizontal limitant le compartiment électrode, clos par ailleurs (1). Cette surpression est supérieure à celle que provoque le reflux hydrodynamique dans une solution au repos, et l'on aura toujours :

$$\Phi_{EO} < \Phi_S.$$

Le flux d'électrosmose n'est donc pas en général connu.

Cependant, pour une solution infiniment diluée,  $\Phi_H$  sera calculable, pourvu que le phénomène hydrodynamique mis en œuvre le soit également. La connaissance de  $\Phi_{EO}$  est encore subordonnée à celle des forces capillaires. Mais, dans l'expérience classique de la dénivellation d'équilibre, si l'on néglige la capillarité du tube d'ascension qui est faible devant les forces de pesanteur, il deviendra légitime d'appliquer la loi de POISEUILLE au solvant libre seul ou, ce qui revient au même, au mouvement d'origine hydrodynamique de l'ensemble de la solution, pour déterminer la vitesse d'entraînement du milieu.

La condition :

$$\Sigma \Phi = 0$$

s'écrit alors,  $V$  désignant la différence de potentiel appliquée aux extrémités du capillaire de rayon  $R$  et de longueur  $L$  :

$$v_H = \frac{V}{L} n\varphi (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-)$$

la vitesse de reflux  $v_H$  dans le capillaire sera donnée par la formule de POISEUILLE relative à la vitesse « moyenne » d'écoulement laminaire sous la pression  $P$ ,  $\eta$  désignant la viscosité :

$$v_H = \frac{PR^2}{8\eta L}.$$

On a ainsi pour la « pression électrosmotique » (2) d'une *solution infiniment diluée* :

$$(5) \quad P_{EO} = 8 \frac{V}{R^2} \eta n\varphi (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-)$$

(1) Ce sont précisément les dispositifs expérimentaux qu'employèrent REMY et BABOROWSKY (cf. chap. VI).

(2) Dans une première forme de cette nouvelle théorie de l'électrosmose, due à E. DARMOIS [19], on appliquait la loi de POISEUILLE à la solution dans son ensemble pour déterminer la vitesse d'entraînement du milieu. Or, si l'on néglige la masse de l'électrolyte devant celle du solvant, la dénivellation d'équilibre se fixe justement à une valeur telle que la *vitesse barycentrique soit nulle*. Il semble donc que l'application de la formule de POISEUILLE à une solution ainsi parcourue par des courants importants et de sens opposés n'ait aucun sens.

que l'on exprimera en fonction du courant électrique en introduisant la conductibilité équivalente  $\Lambda_{\infty}$  :

$$P_{EO} = \frac{8}{\pi} \partial \zeta_{\varphi \eta} \frac{L}{R^4} \frac{I}{\Lambda_{\infty}} (U_{+s+}^0 - U_{-s-}^0).$$

On sait que l'explication habituelle de l'électrosmose est tout autre. REUSS avait découvert, en 1809, que lorsque dans l'électrolyse les régions anodique et cathodique sont séparées par un milieu poreux que baigne l'électrolyte, le passage du courant électrique provoque un entraînement de toute la solution dans un sens ou dans l'autre. WIEDEMANN (1852-56) [15] et QUINCKE (1856-61) [16] établirent les premières lois quantitatives, relatives aux caractéristiques mécaniques et électriques de cette « osmose électrique ».

Admettant l'hypothèse qu'une couche double électrisée se formait au contact de la solution et de la paroi du vase, HELMHOLTZ (1879) [17] développa la célèbre *théorie de la « double couche »* qui conduit aux expressions suivantes de la pression électrosmotique (à l'équilibre) :

$$P = \frac{2}{\pi} \frac{V}{R^2} \zeta$$

et du flux d'électrosmose (sous un gradient de pression nul) :

$$\Phi = \frac{I}{\pi} \frac{\zeta}{4\pi r_l},$$

les notations étant celles utilisées précédemment et  $\zeta$  le potentiel de la double couche que PELLAT jugea bon, vers 1900, de multiplier par  $\epsilon$ , constante diélectrique de la solution.

La théorie rendait compte des résultats expérimentaux

$$\left( P = k \frac{V}{R^2}; \Phi = k' \frac{I}{\pi} \right) \quad (1).$$

Elle fut aisément interprétée dans la théorie des ions et, depuis lors, ne cessa d'être perfectionnée : double couche diffuse de GOUY (1910); théorie de STERN (1924) et calculs de SMOLUCHOWSKY. Cette explication est exclusive et ne tient aucun compte, en particulier, de la solvation des ions.

---

(1) Il en est de même de nos formules (4) (5), dans lesquelles nous avons seulement donné une signification complètement différente au terme  $\zeta$ .

## CHAPITRE VI

# LES DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE EN ÉLECTROSMOSE

Depuis les recherches de WIEDEMANN et de QUINCKE on n'a guère étudié l'électrosmose pour elle-même, car la théorie d'HELMHOLTZ ayant incité les physiciens à utiliser ce phénomène pour établir les règles de l'électrisation par contact d'une solution électrolytique avec une paroi quelconque non métallique, ils ont complètement négligé le phénomène essentiel qui est l'électrolyse (1). Cependant les expériences développées dans cet esprit n'ont apporté aucun résultat décisif concernant la double couche : on s'est beaucoup plus préoccupé de la « mesurer » par application de la formule classique que de prouver expérimentalement son existence. Enfin les remarques pertinentes de MAC BAIN (1924) (19), de SWYNGEDAW (1939) [20] et de E. DARMOIS (1948) [21] ne semblent pas avoir été entendues.

Or, parallèlement à ces recherches, d'autres auteurs, tels REMY (1915-27) [7] et BABOROWSKY (1923-28) (8), employant de telles membranes pour isoler les flux de solvation dans l'électrolyse ont cru pouvoir y négliger l'électrosmose. Cette manière de faire, qui fut critiquée en son temps, par TAYLOR et SAWYER (1929) [22] n'est pas plus fondée sur l'expérience que la précédente et toutes deux résultent d'une analyse insuffisante des phénomènes : la solvation des ions joue un rôle dans l'électrosmose et comme on ignore son importance on ne peut *a priori* l'y négliger.

### I. — UNE NOUVELLE LOI EXPÉRIMENTALE EN ÉLECTROSMOSE CLASSIQUE

La structure même du terme  $\Delta^0 = U_{\pm}^0 s_{\pm} - U_{\pm}^0 s_{\pm}$  doit tout d'abord retenir notre attention car si l'on prouve expérimentalement qu'il est égal à la différence de deux termes caractéristiques, l'un de l'anion, l'autre du cation, ce résultat n'aura guère de signification physique dans la théorie de la double couche. Or, si l'on admet que dans une solution assez étendue, le nombre d'hydratation d'un ion est indépendant de l'électrolyte dans lequel il est engagé, la mesure de la pression électrosmotique pour une série de quatre électrolytes comprenant quatre ions seulement donnera en double chaque différence entre les  $U_{\pm}^0 s_{\pm}$  de même signe; ainsi la différence  $(U_{\pm}^0 s_{\pm})_{\text{Cl}^-} - (U_{\pm}^0 s_{\pm})_{\text{Br}^-}$  devrait être la même que l'on s'adresse au sel de sodium ou de potassium.

(1) Les travaux de J. PERRIN (1904-5) [18] sont particulièrement significatifs à cet égard.

La littérature n'abondant pas en résultats d'expériences d'électrosmose simples et bien définies, nous avons entrepris (1) de telles mesures sur les solutions aqueuses diluées des halogénures alcalins. La membrane qui ne doit pas participer à l'électrolyse (c'est-à-dire ne pas laisser passer d'ions en solutions) a été choisie en verre « Pyrex » fritté (porosité : 10 microns). Notre formule s'applique, moyennant certaines précautions expérimentales, qui ont été précisées ailleurs (2), à une telle membrane poreuse comprenant N pores. La dénivellation d'équilibre H s'écrit :

$$H = \frac{8}{\pi e g} \frac{L}{NR^4} \frac{\eta \varphi}{\mu} I \frac{U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-}{U_+^0 + U_-^0}.$$

$\frac{L}{N}$  et R sont des constantes difficilement accessibles, caractéristiques de la membrane ; la masse spécifique  $\mu$  ainsi que  $\eta$  sont sensiblement constants pour les solutions diluées ; enfin les valeurs de H peuvent être ramenées à une même valeur de I et comme :

$$U_+^0 + U_-^0 = U_+ + U_-$$

est donné par l'expérience, on pourra écrire :

$$H = \frac{K}{U_+ + U_-} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-).$$

Le coefficient K, homogène à une longueur, peut être calculé à partir des grandeurs qui y figurent, mais on est très limité en précision par l'évaluation de  $\frac{L}{N}$  et R. On le déterminera donc expérimentalement par l'étude du reflux hydrodynamique de la solution à travers la membrane en l'absence de courant. On a :

$$K = I \frac{\varphi}{e} \frac{1}{s \lambda}$$

avec :

$$\lambda = \frac{1}{H} \cdot \frac{dH}{d\tau}.$$

Il suffit, après avoir tracé la courbe de reflux dans le tube d'ascension (de section s), de déterminer graphiquement  $\frac{dH}{d\tau}$ .

La faiblesse de la méthode réside dans l'incertitude qui pèse sur le choix de  $\varphi$ . En effet, si l'on s'adresse à la masse moléculaire M, on a :

$$\varphi = \frac{M}{N_A \mu},$$

ce qui donne pour l'eau ( $M = 18$ ,  $\mu = 1$ ) :

$$\varphi_1 = 30 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}.$$

(1) Voir : *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2281 (en collaboration avec S. SERNESSE).

(2) Pour tous détails concernant ces expériences, on pourra se reporter à mon *Diplôme d'Et. sup.* Paris, 1953. (*Public. Scient. Ministère de l'Air*, N. T. 34).

## LES DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE EN ÉLECTROSMOSE

Depuis les recherches de WIEDEMANN et de QUINCKE on n'a guère étudié l'électrosmose pour elle-même, car la théorie d'HELMHOLTZ ayant incité les physiciens à utiliser ce phénomène pour établir les règles de l'électrisation par contact d'une solution électrolytique avec une paroi quelconque non métallique, ils ont complètement négligé le phénomène essentiel qui est l'électrolyse (1). Cependant les expériences développées dans cet esprit n'ont apporté aucun résultat décisif concernant la double couche : on s'est beaucoup plus préoccupé de la « mesurer » par application de la formule classique que de prouver expérimentalement son existence. Enfin les remarques pertinentes de MAC BAIN (1924) (19), de SWYNGEDAW (1939) [20] et de E. DARMOIS (1948) [21] ne semblent pas avoir été entendues.

Or, parallèlement à ces recherches, d'autres auteurs, tels REMY (1915-27) [7] et BABOROWSKY (1923-28) (8), employant de telles membranes pour isoler les flux de solvation dans l'électrolyse ont cru pouvoir y négliger l'électrosmose. Cette manière de faire, qui fut critiquée en son temps, par TAYLOR et SAWYER (1929) [22] n'est pas plus fondée sur l'expérience que la précédente et toutes deux résultent d'une analyse insuffisante des phénomènes : la solvation des ions joue un rôle dans l'électrosmose et comme on ignore son importance on ne peut *a priori* l'y négliger.

### I. — UNE NOUVELLE LOI EXPÉRIMENTALE EN ÉLECTROSMOSE CLASSIQUE

La structure même du terme  $\Delta^0 = U_{+}^0 s_{+} - U_{-}^0 s_{-}$  doit tout d'abord retenir notre attention car si l'on prouve expérimentalement qu'il est égal à la différence de deux termes caractéristiques, l'un de l'anion, l'autre du cation, ce résultat n'aura guère de signification physique dans la théorie de la double couche. Or, si l'on admet que dans une solution assez étendue, le nombre d'hydratation d'un ion est indépendant de l'électrolyte dans lequel il est engagé, la mesure de la pression électrosmotique pour une série de quatre électrolytes comprenant quatre ions seulement donnera en double chaque différence entre les  $U_{\pm}^0 s_{\pm}$  de même signe; ainsi la différence  $(U^0 s)_{\text{Cl}^-} - (U^0 s)_{\text{Br}^-}$  devrait être la même que l'on s'adresse au sel de sodium ou de potassium.

(1) Les travaux de J. PERRIN (1904-5) [18] sont particulièrement significatifs à cet égard.

La littérature n'abondant pas en résultats d'expériences d'électrosmose simples et bien définies, nous avons entrepris (1) de telles mesures sur les solutions aqueuses diluées des halogénures alcalins. La membrane qui ne doit pas participer à l'électrolyse (c'est-à-dire ne pas laisser passer d'ions en solutions) a été choisie en verre « Pyrex » fritté (porosité : 10 microns). Notre formule s'applique, moyennant certaines précautions expérimentales, qui ont été précisées ailleurs (2), à une telle membrane poreuse comprenant N pores. La dénivellation d'équilibre H s'écrit :

$$H = \frac{8}{\pi e g} \frac{L}{NR^4} \frac{\eta \varphi}{\mu} I \frac{U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-}{U_+^0 + U_-^0}.$$

$\frac{L}{N}$  et R sont des constantes difficilement accessibles, caractéristiques de la membrane ; la masse spécifique  $\mu$  ainsi que  $\eta$  sont sensiblement constants pour les solutions diluées ; enfin les valeurs de H peuvent être ramenées à une même valeur de I et comme :

$$U_+^0 + U_-^0 = U_+ + U_-$$

est donné par l'expérience, on pourra écrire :

$$H = \frac{K}{U_+ + U_-} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-).$$

Le coefficient K, homogène à une longueur, peut être calculé à partir des grandeurs qui y figurent, mais on est très limité en précision par l'évaluation de  $\frac{L}{N}$  et R. On le déterminera donc expérimentalement par l'étude du reflux hydrodynamique de la solution à travers la membrane en l'absence de courant. On a :

$$K = I \frac{\varphi}{e} \frac{1}{s \lambda}$$

avec :

$$\lambda = \frac{1}{H} \cdot \frac{dH}{d\tau}.$$

Il suffit, après avoir tracé la courbe de reflux dans le tube d'ascension (de section s), de déterminer graphiquement  $\frac{dH}{d\tau}$ .

La faiblesse de la méthode réside dans l'incertitude qui pèse sur le choix de  $\varphi$ . En effet, si l'on s'adresse à la masse moléculaire M, on a :

$$\varphi = \frac{M}{2N_A \mu},$$

ce qui donne pour l'eau ( $M = 18$ ,  $\mu = 1$ ) :

$$\varphi_1 = 30 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}.$$

(1) Voir : *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2281 (en collaboration avec S. SERNESSE).

(2) Pour tous détails concernant ces expériences, on pourra se reporter à mon *Diplôme d'Et. sup.* Paris, 1957, (*Public. Scient. Ministère de l'Air*, N. T. 34).

Si l'on admet 3 Å pour « rayon » de la molécule, on obtient :

$$\varphi_2 = 15 \cdot 10^{-24}$$

et l'étude de la densité des solutions redonne cet ordre de grandeur. Ces résultats traduisent la structure lacunaire de l'eau pure et plus encore l'« électrostriction » du solvant lié aux ions. En prenant la valeur moyenne :

$$\varphi = (21 \pm 7) \cdot 10^{-24},$$

on obtient pour notre appareil :

$$K = (6 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ (cm).}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau IV. *La concordance prévue devient remarquable pour les solutions diluées.*

TABLEAU IV

*Différences entre les  $U_{\pm}^0$   $s_{\pm}$  de même signe en cm-s/volt-cm.*

| Différences  | Ion associé | Concentration |            |
|--------------|-------------|---------------|------------|
|              |             | $10^{-3}M$    | $10^{-4}M$ |
| I — Br.....  | Na          | — 6,1         | 105        |
|              | K           | — 10,1        | 104        |
| Br — Cl..... | Na          | 4,4           | 80         |
|              | K           | 6,6           | 81         |

Cependant l'emploi de membranes poreuses en électrolyse demeure extrêmement délicat. Nous avons bien souvent observé des variations de courant brusques et de très grande amplitude qui sont difficiles à interpréter, d'autant que la concentration elle-même n'est guère définissable dans les pores de la membrane. Il serait donc souhaitable que la vérification de cette nouvelle loi, dont l'intérêt théorique ne peut échapper, soit tentée par d'autres expérimentateurs qui utiliseraient des tubes cylindriques, assez fins, beaucoup mieux définis.

## II. — SUR LA RECHERCHE D'UNE ÉLECTROSMOSE HORS DE TOUT MILIEU FILTRANT

De plus, l'emploi d'une membrane poreuse, pour réduire le reflux hydrodynamique rend le problème hasardeux, les phénomènes de surface, qui peuvent alors devenir prépondérants, n'étant guère accessibles à l'expérience directe. Il faut donc tenter de faire apparaître un flux d'électrosmose *hors de tout milieu filtrant*.

1° On n'observe aucun déplacement des ménisques qui limitent la solution dans un tube horizontal, pourvu qu'il soit assez gros. Ceci prouve que la tension superficielle est toujours susceptible de provoquer un reflux *interne* d'équilibre et qu'il faut éviter d'opposer le flux de solvation aux forces capillaires.

2° On supprimera donc toute surface libre de la solution en effectuant l'électrolyse dans un circuit fermé dont une branche (I) doit seule être conductrice et l'autre (II) n'offrir qu'une faible résistance hydrodynamique. Cela revient à équilibrer le flux d'hydratation par une voie différente de celle qu'empruntent les ions et que parcourt normalement le reflux hydrodynamique. Il est difficile d'obtenir une surface de séparation S nette entre la solution électrolysée et la solution non conductrice dont les tensions superficielles doivent être ajustées. On constate qu'il faut obligatoirement utiliser le même solvant (l'eau dans nos expériences) en I et II. Finalement, les courants, tant électrique qu'hydrodynamique se partagent entre I et II, ce qui rend les mouvements de S difficiles à interpréter.

Une autre méthode, beaucoup mieux définie, consiste à ne plus réduire le reflux hydrodynamique, mais à observer dans le champ électrique la surface mobile d'une substance de référence non électrolytique, qui doit refluer avec le solvant libre selon notre interprétation de l'électrolyse de NERNST-WASHBURN. Malheureusement, il n'existe pas de substance colorée soluble dans l'eau qui soit rigoureusement non conductrice; seuls le raffinose et l'urée semblent convenir, ce qui rend l'expérience fort délicate.

3° Mais en fait, le solvant lié n'est libéré qu'à la surface même des électrodes et pour fournir à l'anode, par exemple, le liquide qui y fait défaut, le plus simple est de le soustraire à la cathode où il est *simultanément* en excès. Si donc les électrodes fixes l'une par rapport à l'autre, sont parfaitement mobiles, elles doivent se déplacer à la vitesse du flux de solvation.

Nous avons réalisé cette expérience. La moindre force de rappel pouvant provoquer un reflux d'équilibre interne, les électrodes (feuilles de platine collées sur mica) sont suspendues dans l'eau bidistillée sous un radeau de mica, le courant étant amené par deux fils de platine recuit qui plongent dans deux rigoles pleines d'une solution conductrice. On obtient alors *un déplacement continu des électrodes dans le sens du flux de solvation*. Les phénomènes susceptibles de déplacer les électrodes sont nombreux mais il semble que seul le flux d'hydratation doit avoir un effet opposé à l'anode et à la cathode. Notons, cependant, que les résultats obtenus dans l'étude de diverses combinaisons des électrodes s'accordent mal avec la seule hypothèse d'un flux d'hydratation et qu'il reste difficile d'apprécier la part revenant à la diffusion des produits de l'électrolyse (de l'hydrogène principalement) dans l'explication de ce nouveau phénomène « électrocinétique ».

Finalement, l'électrosmose nous est apparue à tout instant comme un phénomène, étroitement subordonnée aux conditions expérimentales et l'on peut s'étonner que l'on s'en tienne obstinément à la théorie, par trop simpliste, de la double couche dans laquelle les difficultés de calcul exposées au chapitre précédent apparaissent d'ailleurs si l'on admet que les dimensions et les masses des ions ne sont plus négligeables du fait de leur solvation.

## CHAPITRE VII

# SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE FILTRATION ET L'IRRÉCIPROCITÉ DES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES

L'écoulement d'une solution électrolytique à travers une membrane poreuse provoque de part et d'autre de celle-ci une différence de potentiel électrique (QUINCKE, 1859), proportionnelle à la pression responsable de la filtration, indépendante de l'épaisseur et de la surface de la membrane, ainsi que du rayon de ses pores, ce que montre l'expérience faite avec des tubes capillaires (ZÖLLNER, 1873; DORN, 1880); elle est, en général, de l'ordre de quelques centièmes de volt, mais peut atteindre plusieurs volts pour les solutions diluées et des filtres très fins (1).

De même que pour l'électrosmose, QUINCKE (1861) *supposa* que ce phénomène était dû à la formation d'une double couche électrisée au contact de la solution et de la paroi solide, le liquide filtré entraînant avec lui sa portion de double couche. HELMHOLTZ (1879) développa la théorie et obtint pour expression du potentiel  $V$  d'écoulement supposé laminaire, sous la pression  $P$  :

$$V = P \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta\kappa},$$

$\eta$  désignant toujours la viscosité,  $\kappa$  la conductibilité,  $\varepsilon$  la constante diélectrique de la solution et  $\zeta$  le potentiel de la double couche.

Osmose électrique et potentiel de filtration apparaissent ainsi comme fondamentalement réciproques.

### I. — LE PHÉNOMÈNE DE TRAINAGE DES IONS QU'IMPOSE LA FILTRATION

Nous voudrions montrer, comme nous l'avons fait pour l'électrosmose, que l'apparition d'une force électromotrice de filtration peut s'expliquer sans faire appel à de nouvelles hypothèses. Les phénomènes de surface jouent certainement un grand rôle lorsque le système est très divisé (adsorption sélective des ions, conductibilité superficielle de la membrane, etc.) et la « double couche » doit être rangée parmi ceux-ci.

---

(1) NEALE [23] a fait récemment, avec un important travail expérimental, une mise au point de cette question classique.

Mais, d'une manière tout à fait générale, l'écoulement d'une solution électrolytique à travers une membrane poreuse doit faire apparaître sur chaque face de celle-ci une force électromotrice. En effet, aux extrémités du capillaire existe nécessairement un régime transitoire, dans lequel les molécules du solvant, d'abord au repos, prennent la vitesse d'écoulement et les ions ne peuvent suivre ce mouvement qu'avec un certain *traînage, inégal pour l'anion et le cation*. Il en résulte une hétérogénéité de charge provoquant une variation de potentiel, telle que s'établisse un état stationnaire. Notons qu'il est probable que les forces électromotrices ainsi produites se détruisent, au moins partiellement, et pour les mettre expérimentalement en évidence, il faudrait mesurer le potentiel dans le capillaire lui-même.

Bornons-nous à poser les équations les plus générales du problème mécanique en supposant que l'on puisse assimiler les ions hydratés à des sphères dont  $r_{\pm}$ ,  $v_{\pm}$ ,  $m_{\pm}$ ,  $e_{\pm}$  désignent respectivement les rayons, les vitesses, les masses et les charges, les nombres d'hydratation  $s_{\pm}$  s'introduisant lorsque l'on exprimera les  $r_{\pm}$  et les  $m_{\pm}$ ; soit  $V$  le potentiel d'un élément de volume de la solution, contenant  $N_+$  cations et  $N_-$  anions. Ecrivons que le flux des particules est conservatif; on a pour tout élément de volume :

$$\begin{cases} \operatorname{div} (N_+ \vec{v}_+) = 0, \\ \operatorname{div} (N_- \vec{v}_-) = 0. \end{cases}$$

Le potentiel est donné en fonction de la densité de charge par l'équation de POISSON :

$$\Delta V + \frac{4\pi}{\epsilon} (N_+ e_+ - N_- e_-) = 0.$$

Enfin les vitesses seront fournies par les équations de la mécanique. Les ions sont soumis :

a) à la force d'entraînement du milieu qui est proportionnelle à leur vitesse relative (loi expérimentale). On peut toujours l'écrire sous la forme de STOKES (1) à condition d'y introduire un rayon fictif :

$$r_{\pm}^* = \varphi(r_{\pm}),$$

qui pourrait être donné par le calcul de BORN [25]. La vitesse d'entraînement  $\vec{v}_p$  satisfait à la loi de POISEUILLE si l'écoulement est laminaire; il faut noter que son expression soulève de grandes difficultés *aux bouts* du capillaire;

b) à une force de « dissipation »  $\vec{F}_{\pm}$  qui sera donnée par l'analyse des phénomènes, mais qui est faible devant la force d'entraînement. Elle doit comprendre principalement une diffusion radiale due à la non-uniformité des concentrations (forte densité d'électrolyte au voisinage des parois, répartition parabolique des vitesses, etc.). Ceci montre que le phénomène est très complexe et que la théorie de la double couche, si perfectionnée soit-elle, est physiquement trop insuffisante;

c) au champ électrique.

(1) C'est R. LORENZ [24] qui semble avoir eu le premier l'idée d'appliquer la formule de STOKES aux ions.

On aura donc :

$$\begin{cases} m_+ \frac{d}{d\tau} \vec{v}_+ = 6\pi\eta r_+^* (\vec{v}_P - \vec{v}_+) + \vec{F}_+ - e_+ \vec{\text{grad}} V, \\ m_- \frac{d}{d\tau} \vec{v}_- = 6\pi\eta r_-^* (\vec{v}_P - \vec{v}_-) + \vec{F}_- - e_- \vec{\text{grad}} V. \end{cases}$$

Les conditions aux limites s'établissent aisément en remarquant que la solution filtrée est neutre et a la concentration initiale (lois expérimentales). On a ainsi cinq équations entre les cinq inconnues  $N_{\pm}$ ,  $v_{\pm}$ ,  $V$ , dont le potentiel seul nous intéresse. Malheureusement le calcul semble inextricable. Il importait cependant d'exposer ce processus physique *inévitabile*, qui ne semble pas avoir été, jusqu'à présent, considéré.

Dans le cas particulier des membranes très fines, les dimensions des ions hydratés n'étant plus négligeables devant celles de leurs pores le phénomène général ci-dessus doit s'estomper devant un effet de *perméabilité préférentielle*, la membrane se comportant alors comme un véritable crible ionique. L'écoulement n'est plus laminaire, du moins pour l'électrolyte dont la concentration change dans le filtrat (MAC BAIN, 1928, AMBARD, 1952 [26]). Il est alors facile d'établir une théorie élémentaire, tant du potentiel d'écoulement que de l'électrosmose à travers ces membranes, qui satisfasse aux relations expérimentales.

## II. — SIGNIFICATION PHYSIQUE DU POTENTIEL DE FILTRATION DANS LA THÉORIE DE LA SOLVATATION, CONFORMÉMENT A LA RELATION DE RÉCIPROCITÉ D'ONSAGER-SAXEN

Ainsi dans la théorie d'HELMHOLTZ on suppose qu'électrosmose et potentiel de filtration sont dus à la formation, au contact de la solution et de la paroi solide, d'une double couche électrisée, dont la portion liquide se déplace sous l'action, soit du champ électrique, soit de l'écoulement hydrodynamique. Or, nous avons montré que cette explication est certainement insuffisante pour rendre compte de l'électrosmose, la solvation des ions devant y jouer un rôle fondamental. Mais une étude directe de la force électromotrice de filtration s'est avérée beaucoup plus difficile. Il semble que l'on ne puisse prévoir que le phénomène de traînage, qui vient d'être exposé, dû au régime transitoire qu'impose la filtration et qui doit probablement s'annuler aux deux extrémités du capillaire.

Cependant la thermodynamique des phénomènes irréversibles permet d'établir une relation *nécessaire* entre ces deux phénomènes électrocinétiques [27].

La production d'entropie  $S$  se présente sous la forme d'une expression bilinéaire des flux ( $\Phi$ ,  $I$ ) et des variables de tension ( $P$ ,  $V$ ) qui s'écrit, en supposant la température  $T$  uniforme ainsi que la concentration  $n$  de la solution :

$$TS = \Phi P + IV.$$

Les équations phénoménologiques décrivant les transferts de matière et d'électricité entre les deux compartiments sont de la forme :

$$\begin{aligned} \Phi &= a_{11}P + a_{12}V, \\ I &= a_{21}P + a_{22}V, \end{aligned}$$

et les relations de réciprocité d'ONSAGER se réduisent ici à :

$$a_{12} = a_{21},$$

ce qui permet d'écrire :

$$\left(\frac{\Phi}{I}\right)_{P=0} = \left(\frac{V}{P}\right)_{I=0};$$

on retrouve ainsi la formule de SAXEN dans laquelle  $\left(\frac{\Phi}{I}\right)_{P=0}$  représente l'électromose et  $\left(\frac{V}{P}\right)_{I=0}$  le potentiel de filtration. Cette relation, qui est d'ailleurs donnée par l'expérience, est donc indépendante de toute hypothèse physique sur la nature de ces deux phénomènes.

La relation de SAXEN impose donc l'expression du potentiel de filtration lorsque, dans les mêmes hypothèses, on connaît celle du flux d'électromose. On devra ainsi obtenir, en vertu de (4) :

$$(6) \quad V = -P \frac{n\varphi}{\kappa} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-)$$

et il s'agit maintenant de chercher ce que représente physiquement cette relation.

Pour donner une signification cinétique à la formule il faut introduire le flux hydrodynamique  $\Psi$  qui est donné par la loi de POISEUILLE, l'écoulement de la solution dans le capillaire (R, L) étant laminaire :

$$\Psi = \frac{\pi R^4 P}{8\eta L}.$$

De la définition même des mobilités et du fait que la résistance du solvant à la migration des ions est proportionnelle à leur vitesse, il résulte que l'on peut écrire :

$$U_{\pm}^0 = \frac{e}{k_{\pm}}.$$

( $e$  charge élémentaire, pour un ion monovalent), la constante  $k_{\pm}$  étant donnée par la formule de STOKES :

$$k_{\pm} = 6\pi\eta r_{\pm}$$

si l'on assimile l'ion solvaté à la sphère équivalente (de rayon  $r_{\pm}$ ) de BORN (1); par conséquent :

$$U_{\pm}^0 = \frac{e}{6\pi\eta r_{\pm}}$$

Enfin  $s_{\pm}\varphi$  représente le volume de l'ion solvaté, en négligeant, comme en électromose, le volume propre de l'ion. D'où :

$$\Delta^0 = U_+^0 s_+ - U_-^0 s_- = \frac{2e}{9\eta\varphi} (r_+^2 - r_-^2)$$

(1) Cette relation pourrait être considérée comme rigoureuse, en admettant qu'elle serve à définir les nombres de solvation  $s_{\pm}$ , puisque ceux-ci ne peuvent être valablement précisés, physiquement. On sait que les valeurs ainsi obtenues ne sont pas en général acceptables (voir : Diplôme, loc. cit., page 47),

et, finalement, en désignant par  $\sigma_{\pm}$  les sections des ions solvatés et par  $\Sigma$  celle du capillaire :

$$V = - \frac{1}{\kappa} \frac{L}{\Sigma} \left( \frac{4}{3} \right)^2 \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\Sigma} \Psi ne.$$

1° le signe (—) introduit par la relation de SAXEN s'explique aisément.  $I$  étant un nombre positif,  $\Phi > 0$  correspond à  $\Delta^0 > 0$ , c'est-à-dire à un flux d'électrosmose dirigé vers la cathode. On aura alors pour la force électromotrice de filtration :

$$V_2 - V_1 = - K (P_2 - P_1) \quad (K > 0)$$

qui montre que le pôle positif sera dans la solution filtrée, ( $V_2 - V_1$ ) créant dans le filtre un courant électrique tel que le flux d'électrosmose qui en résulte soit de sens contraire au flux hydrodynamique : *la filtration fait apparaître une force électromotrice qui s'oppose à elle*;

2° on voit apparaître l'expression de la résistance électrique :

$$\mathcal{R} = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{\Sigma}$$

du capillaire plein de solution et on est amené à considérer le courant  $i = \frac{V}{\mathcal{R}}$  dont la signification est évidente : de même que dans la théorie d'HELMHOLTZ il représente le « courant de retour » qui assure la neutralité de la solution filtrée. Remarquons que :

$$\kappa = ne (U_+ + U_-)$$

n'est pas affecté par l'écoulement en régime permanent puisque :

$$U_+ + U_- = U_+^0 + U_-^0 = C^{te}.$$

On a donc :

$$i = - \left( \frac{4}{3} \right)^2 \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\Sigma} \Psi ne;$$

3° mais le fait fondamental est la présence du terme  $\frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\Sigma}$  qui, de quelque façon que l'on cherche à l'interpréter, semble imposer un effet de *perméabilité préférentielle* introduisant les dimensions respectives des ions et du filtre. Notre théorie de l'électrosmose ayant été établie pour un filtre qui n'affecte ni l'écoulement laminaire des ions solvatés, ni la concentration du filtrat, nous devons respecter ces conditions pour le potentiel d'écoulement et nous sommes dans le cas limite où le courant  $i$  rendra aux deux ions la vitesse de l'écoulement hydrodynamique. Quoi qu'il en soit, le potentiel de filtration ne semble devoir apparaître que parce que les dimensions des ions sont différentes (différence qui est accentuée par la solvation) et non négligeables devant les dimensions des pores.

Ce résultat est surprenant et son intérêt théorique est grand car, s'il se confirme, il ruinera la réciprocité physique que la théorie de la double couche avait fait apparaître entre l'électrosmose, fait très général indissolublement lié à l'électrolyse, et le potentiel de filtration qui nous est apparu comme un phénomène assez particulier et, somme toute, peu important.

Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne l'électrophorèse et son « réciproque », le potentiel de sédimentation, qui sont également liés thermodynamiquement [28].

L'électrophorèse se présente comme un phénomène très général, qu'il s'agisse de particules chargées par nature (telles que les ions) ou par conséquence d'un phénomène de surface, se déplaçant au sein d'un liquide sous l'action d'un champ électrique ou bien même de particules absolument neutres qui seraient entraînées par le reflux d'équilibre hydrodynamique, comme nous avons expliqué que cela devait être pour la substance de référence dans l'électrolyse de NERNST.

Ainsi il faudrait abandonner l'édifice cohérent des phénomènes électrocinétiques. Les deux grands faits seraient l'électrophorèse et l'électrosmose qui, à la limite, représentent les déplacements de l'électrolyte et ceux du solvant au cours de l'électrolyse.

Terminons en méditant cette très ancienne expérience d'ARMSTRONG (1843) [29] : deux verres remplis d'eau et reliés aux pôles d'une machine électrostatique sont réunis par un cordon de soie humide ; si le fil est fixé, l'eau circule le long de celui-ci et vient remplir le verre négatif ; si le fil est libre, on le voit cheminer dans le sens opposé et venir se rassembler dans le verre positif. Pour expliquer cette expérience dans laquelle on aura sans doute reconnu l'électrosmose et l'électrophorèse, il n'est besoin que de faire appel au principe d'égalité de l'action et de la réaction.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] HITTORF. — *Ann. Physik.*, 1853, **89**, 177.
  - [2] MAC INNES et LONGSWORTH. — *Chem. Rev.*, 1932, **11**, 171.
  - [3] NERNST. — *Göttingen Nachricht* (dans), 1900, **56**, 86.
  - [4] WASHBURN. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1909, **31**, 322.
  - [5] DENISON et STEELE. — *Phil. Trans.*, 1906, **205 A**, 449.
  - [6] LEWIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 862.
  - [7] REMY. — *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 381.
  - [8] BABOROWSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 452.
  - [9] MAC INNES et DOLE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1357.
  - [10] RIESENFELD et REINHOLD. — *Z. Physikal. Chem.*, 1909, **66**, 672.
  - [11] P. JOLIBOIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 858; 1947, **225**, 609.
  - [12] CLERIN (Voir). — *Thèse*, Paris, 1945; *Ann. Chem.*, 1945, **20**, 244.
  - [13] BUCHBOCK. — *Z. Physik. Chem.*, 1906, **55**, 563.
  - [14] MILLARD et WASHBURN. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1915, **37**, 694.
  - [15] WIEDEMANN. — *Ann. Physik und chem.*, 1852, **87**, 321; 1856, **99**, 177.
  - [16] QUINCKE. — *Ann. Physik und chem.*, 1859, **17**, 1; 1860, **20**, 38; 1861, **23**, 513.
  - [17] HELMHOLTZ. — *Ann. Physik und chem.*, 1879, **7**, 337.
  - [18] J. PERRIN. — *J. Chim. Phys.*, 1904, **2**, 601; 1905, **3**, 1.
  - [19] MAC BAIN. — *J. Phys. Chem.*, 1924, **28**, 706.
  - [20] SWYNGEDAW. — *Thèse*, Paris, 1938.
  - [21] E. DARMOIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 339.
  - [22] TAYLOR et SAWYER. — *J. Chem. Soc.*, 1929, 2095.
  - [23] NEALE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 473.
  - [24] LORENZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **73**, 252.
  - [25] BORN. — *Z. f. Physik*, 1920, **1**, 221.
  - [26] AMBARD et TRAUTMANN. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 220.
  - [27] MAZUR et OVERBEEK (Voir). — *Ree. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1951, **70**, 83.
  - [28] OVERBEEK, MAZUR et DE GROOT (Voir). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1825.
  - [29] ARMSTRONG. — *Ann. Physik und Chem.*, 1843, **60**, 352.
-



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] HITTORF. — *Ann. Physik.*, 1853, **89**, 177.
  - [2] MAC INNES et LONGSWORTH. — *Chem. Rev.*, 1932, **11**, 171.
  - [3] NERNST. — Göttingen Nachricht (dans), 1900, **56**, 86.
  - [4] WASHBURN. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1909, **31**, 322.
  - [5] DENISON et STEELE. — *Phil. Trans.*, 1906, **205 A**, 449.
  - [6] LEWIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 862.
  - [7] REMY. — *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 381.
  - [8] BABOROWSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 452.
  - [9] MAC INNES et DOLE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1357.
  - [10] RIESENFELD et REINHOLD. — *Z. Physikal. Chem.*, 1909, **66**, 672.
  - [11] P. JOLIBOIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 858; 1947, **225**, 609.
  - [12] CLERIN (Voir). — *Thèse*, Paris, 1945; *Ann. Chem.*, 1945, **20**, 244.
  - [13] BUCHBOCK. — *Z. Physik. Chem.*, 1906, **55**, 563.
  - [14] MILLARD et WASHBURN. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1915, **37**, 694.
  - [15] WIEDEMANN. — *Ann. Physik und chem.*, 1852, **87**, 321; 1856, **99**, 177.
  - [16] QUINCKE. — *Ann. Physik und chem.*, 1859, **17**, 1; 1860, **20**, 38; 1861, **23**, 513.
  - [17] HELMHOLTZ. — *Ann. Physik und chem.*, 1879, **7**, 337.
  - [18] J. PERRIN. — *J. Chim. Phys.*, 1904, **2**, 601; 1905, **3**, 1.
  - [19] MAC BAIN. — *J. Phys. Chem.*, 1924, **28**, 706.
  - [20] SWYNGEDAW. — *Thèse*, Paris, 1938.
  - [21] E. DARMOIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 339.
  - [22] TAYLOR et SAWYER. — *J. Chem. Soc.*, 1929, 2095.
  - [23] NEALE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 473.
  - [24] LORENZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **73**, 252.
  - [25] BORN. — *Z. f. Physik*, 1920, **1**, 221.
  - [26] AMBARD et TRAUTMANN. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 220.
  - [27] MAZUR et OVERBEEK (Voir). — *Ree. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1951, **70**, 83.
  - [28] OVERBEEK, MAZUR et DE GROOT (Voir). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1825.
  - [29] ARMSTRONG. — *Ann. Physik und Chem.*, 1843, **60**, 352.
-



DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

---

LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES  
ENTRE MÉTAL ET SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

---

Vu et approuvé :

*Paris, le 24 juin 1957*

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Paris :

*J. PÉRÈS.*

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

*J. SARRAILH.*



IMPRIMERIE





IMPRIMERIE